



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06345408 A**(43) Date of publication of application: **20.12.94**

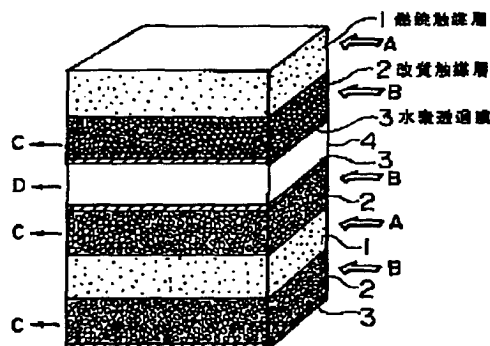
(51) Int. Cl.

**C01B 3/38****B01J 8/02****C01B 3/32****C01B 3/50**(21) Application number: **05166352**(22) Date of filing: **11.06.93**(71) Applicant: **TOKYO GAS CO LTD MITSUBISHI  
HEAVY IND LTD**(72) Inventor: **SHIRASAKI YOSHINORI  
OOTA HIROKUNI  
UCHIDA HIROSHI  
KURODA KENOSUKE  
OTA SHINSUKE  
UCHIDA TOSHIYUKI**(54) **HYDROGEN PRODUCTION DEVICE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a compact hydrogen production device capable of continuously producing high-purity hydrogen by carrying out each reaction in reforming, carbon monoxide conversion and hydrogen purification collectively.

**CONSTITUTION:** In a device for producing hydrogen by steam modifying reaction from a hydrocarbon and/or an alcohol, the production device is equipped with a flat plate combustion catalyst layer 1 to which a fuel hydrocarbon, etc., and air are supplied, a flat plate modifying catalyst layer 2 which is laminated to the flat plate combustion catalyst layer 1 and to which a raw material hydrocarbon, etc., and steam are supplied and a flat plate hydrogen permeating membrane 3 which is laminated to the reforming catalyst layer 2. A hydrogen discharging gap 4 is adjacent to the hydrogen permeating membrane.



COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-345408

(43)公開日 平成6年(1994)12月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/38				
B 0 1 J 8/02		C 8822-4G		
		E 8822-4G		
C 0 1 B 3/32		A		
3/50				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-166352

(22)出願日 平成5年(1993)6月11日

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(71)出願人 000006208

三菱重工株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 白▲崎▼ 義則

埼玉県川口市芝西2-29-14

(72)発明者 太田 洋州

神奈川県平塚市宮松町15-10

(74)代理人 弁理士 鈴木 弘男

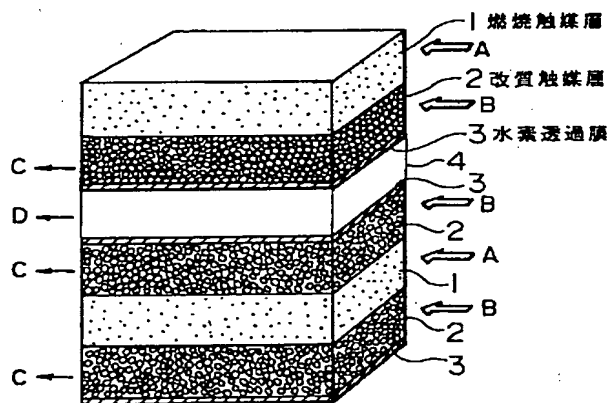
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素製造装置

(57)【要約】

【目的】 改質、一酸化炭素変成及び水素精製における各反応を一まとめに実施し高純度の水素を連続的に製造することができるコンパクトな水素製造装置を提供する。

【構成】 炭化水素およびまたはアルコール類等から水蒸気改質反応により水素を製造する装置において、燃料炭化水素等および空気が供給される平板状燃焼触媒層1と、該平板状燃焼触媒層1に積層され原料炭化水素等および水蒸気が供給される平板状改質触媒層2と、該改質触媒層2に積層した平板状水素透過膜3とを具備し、該水素透過膜に水素排出間隙4を隣接した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素およびまたはアルコール類等から水蒸気改質反応により水素等を製造する装置において、燃料炭化水素等および空気が供給される平板状燃焼触媒層と、該平板状燃焼触媒層に積層され原料炭化水素等および水蒸気が供給される平板状改質触媒層と、該改質触媒層に積層した平板状水素透過膜とを具備し、該水素透過膜に水素排出間隙を隣接したことを特徴とする水素製造装置。

【請求項 2】 炭化水素およびまたはアルコール類等から水蒸気改質反応により水素を製造する装置において、燃料炭化水素等および空気が供給される平板状燃焼触媒層と、該平板状燃焼触媒層に積層され原料炭化水素等および水蒸気が供給される平板状改質触媒層とを具備し、前記改質触媒層の中に複数本の水素透過管を埋設し、該水素透過管の中から水素を取り出すようにしたことを特徴とする水素製造装置。

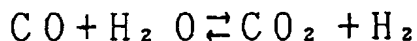
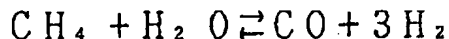
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化水素およびまたはアルコール類を主成分とする原料を水蒸気改質して水素を製造する装置に関する。

## 【0002】

【従来技術】 ナフサ、天然ガス、都市ガスおよびメタノール、エタノール等より水蒸気改質反応を利用して改質器で水素を製造する方法は工業上広く使用されている。一方、約 200℃以下で作動する燃料電池においては、電極の白金などの触媒が CO により被毒されるため、該燃料電池に供給する水素含有ガス中の CO 濃度は、1%以下にする必要がある。200℃以下の比較的低温で作動する燃料電池としては、150～230℃で作動するリン酸型、100℃以下で作動する固体高分子膜型、アルカリ型などがあるが、特に 100℃以下で作動する固体高分子膜型では、燃料電池に供給する水素含有ガス中の CO 濃度は 10ppm 以下にする必要があると言われていた。このため、従来の方法により製造した水素を燃料電池用の燃料ガスとするには、当該粗製水素を一酸化炭素変成器及び水素精製器により更に精製して高純度とし（約 CO 10ppm 以下）固体高分子膜型燃料電池（ポリマー燃料電池）に使用することが考えられる。この際生ずる反応は次のようである。



ここで発生する CO は固体高分子燃料電池の電極の被毒物質となる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、水素を高純度にするための上記のプロセスは工程が複雑であり、装置

全体が大型であり、多量の高熱エネルギーを要し、また、装置の効率が悪く、必然的に水素製造コストが高くなる欠点を有し、炭化水素等から直接固体高分子燃料電池に供給するような、CO のほとんど含まれない（約 10ppm 以下）の高純度の水素を製造することは経済性も考慮すると極めて困難である。

【0004】 このため、水素を選択的に透過する水素分離膜（メンブレン）を改質反応場と共存させることによって、改質反応と水素精製を同時に処理するメンブレンリアクタの概念が、既に特開昭 61-17401 および特開平 4-321502 号などで提案されている。しかしながら、これらの先願では、リアクタの基本原理解の提案のみに留まっており、大型化が容易な実用的リアクタ構成、特に加熱方式、各流体の供給排出方式の具体例は示されていない。すなわちこれらの先願では、図 3 に示すように水素を選択的に透過する水素透過管を内管として、その外部に触媒反応管を外管として同心円筒状に配置し、当該内管と外管の間の円環状空間に改質触媒を充填し、外管壁を適当な熱媒体で加熱することが示されているだけである。

【0005】 本発明は上述の点にかんがみてなされたもので、従来のプロセスに使用されていた改質器、一酸化炭素変成器及び水素精製器の反応を一まとめに実施し、高純度の水素を連続的に製造することができるコンパクトな水素製造装置を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、本発明は炭化水素およびまたはアルコール類等から水蒸気改質反応により水素を製造する装置において、燃料炭化水素等および空気が供給される平板状燃焼触媒層と、該平板状燃焼触媒層に積層され原料炭化水素および水蒸気が供給される平板状改質触媒層と、該改質触媒層に積層した平板状水素透過膜とを具備し、該水素透過膜に水素排出間隙を隣接したことを特徴とする。

【0007】 また、本発明は炭化水素およびまたはアルコール類等から水蒸気改質反応により水素を製造する装置において、燃料炭化水素等および空気が供給される平板状燃焼触媒層と、該平板状燃焼触媒層に積層され原料炭化水素および水蒸気が供給される平板状改質触媒層とを具備し、前記改質触媒層の中に複数本の水素透過管を埋設し、該水素透過管の中から水素を取り出すようにしたことを特徴とする。

## 【0008】

【作用】 本発明の水素製造装置は改質触媒、水素透過膜（パラジウム薄膜およびパラジウム系合金ほか）、燃焼触媒等で構成された水素透過膜改質器となり、炭化水素およびまたはアルコール類等から直接高純度水素を造ることができる。すなわち、改質触媒に接触して管状水素透過膜や平板状水素透過膜を設けることにより簡便に高純度水素を得る。燃焼触媒に燃料としての炭化水素と空

気を与えることにより発生する反応熱により改質触媒を加熱する。また、水素透過膜を使用することにより化学平衡がずれるため、改質温度（700～800℃）を150～200℃低下させることができる。

【0009】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

【0010】図1は本発明の水素製造装置の概略構成を示す斜視図である。

【0011】図1において、平板状の燃焼触媒層1が最上層に配置され、燃焼触媒層1の下側にこれに接触して平板状の改質触媒層2が配置されている。更に、この改質触媒層2の下側にこれに接触して平板状の水素透過膜3が配置されている。水素透過膜3の下側は空間すなわち水素排出間隙4となっている。

【0012】水素排出間隙4の下側は平板状の水素透過膜3が配置され、水素透過膜3の下側にこれに接触して平板状の改質触媒層2が配置されている。また、改質触媒層2の下側にこれに接触して平板状の燃焼触媒層1が配置されている。このように、各層1、2、3と水素排出間隙4が積層される。

【0013】水素透過膜3は多孔質担体にパラジウムを無電解メッキ法により成膜して調整したもの、パラジウム-銀の合金を多孔質担体上に蒸着したもの、このほかパラジウム-銀等の合金箔を多孔質担体上に密着したものなどを使用することができる。

【0014】上記構成になる本発明の水素製造装置は次のように作動する。

【0015】燃料としての炭化水素等と空気が燃焼触媒層1に矢印A方向に通される。燃焼触媒層1で発生された反応熱が下の改質触媒層2に伝えられる。

【0016】改質触媒層2に矢印B方向に原料としての炭化水素等と水蒸気が矢印B方向に通されている。上記燃焼触媒層1で発生された反応熱により加熱された改質触媒層2は水蒸気改質反応により水素を発生する。この時の反応式は次のようである。



この水素は水素透過膜3を透過して水素排出間隙4に入る。また、水蒸気改質反応により改質触媒層2の中に発生したCOは矢印C方向に排出される。

【0017】同様に、下側の改質触媒層2で発生した水素が、水素排出間隙4の下にある水素透過膜3を透過して水素排出間隙4に入る。なお、水素排出間隙4の中に透過した水素は矢印D方向に排出される。

【0018】図2は本発明の他の水素製造装置の概略構成を示す斜視図である。

【0019】図2において、平板状の燃焼触媒層1が上層に配置され、燃焼触媒層1の下側にこれに接触して平板状の改質触媒層2が配置されている。

【0020】改質触媒層2の中に複数本の水素透過管5

が並列に埋設されている。

【0021】改質触媒層2の下に再び燃焼触媒層1が積層され、この燃焼触媒層1の下に再び改質触媒層2が積層され、この改質触媒層2の中に複数本の水素透過管5が並列に配置されている。このように平板状の燃焼触媒層1と平板状の改質触媒層2が多段階に積層される。水素透過管5は多孔質担体にパラジウムを無電解メッキ法により成膜し調製したものなどを使用する。

【0022】上記構成になる本発明の水素製造装置は次のように作動する。

【0023】燃料としての炭化水素等と空気が燃焼触媒層1に矢印A方向に通される。燃焼触媒層1で発生された反応熱が下の改質触媒層2に伝えられる。

【0024】改質触媒層2に矢印B方向に原料としての炭化水素等と水蒸気が矢印B方向に通されている。上記燃焼触媒層1で発生された反応熱により加熱された改質触媒層2は水蒸気改質反応により水素を発生する。この時の反応式は次のようである。この水素は水素透過管5を透過してその中に入り、矢印D方向に排出される。また、水蒸気改質反応により改質触媒層2の中に発生したCOは矢印C方向に排出される。このような反応が各段の改質触媒層2の中で行われ、水素が取り出される。

【0025】図2に示す水素製造装置は図1に示すものに比較して、水素排出間隙4が無いので積層数が少なくコンパクトとなり、また円筒状水素透過管であるため平板状の水素透過膜より強度が大となる長所を有する。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば平板状燃焼触媒層と平板状改質触媒層と平板状水素透過膜とを互いに積層し、発生した水素を水素透過膜に隣接する間隙から取り出すように構成し、また、平板状燃焼触媒層と平板状改質触媒層とを互いに積層し、改質触媒層の中に多数の水素透過管を埋設し、これらの水素透過管の中に水素を透過させて取り出すようにしたので、下記のような優れた効果が得られる。

(1) 水素製造装置を平板状に構成したので、水素透過膜の面積が増加し、その結果水素透過量が増大し、水素製造装置の性能が向上した。

(2) 水素透過膜を使用することにより、精製装置を設けることなく、天然ガスや都市ガス等から直接に高純度の水素を造ることができる。

(3) 燃焼触媒層、改質触媒層、水素透過管や平板状水素透過膜が効率的に配置され、伝熱性が向上し、発生熱エネルギーが有効に利用され、省エネルギープロセスが実現し、水素製造能力が向上し、装置全体がコンパクトになる。

(4) 反応後の水素の分離、精製工程が省略される。

(5) 水素透過膜により化学平衡をずらし、改質温度（700～800℃）を従来より150～200℃低下させ、装置の製作に使用する材料の選択範囲を拡大し、

価格を低廉にし、装置の耐久性を向上させる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素製造装置の概略構成を示す斜視図である。

【図2】本発明の水素製造装置の他の概略構成を示す斜視図である。

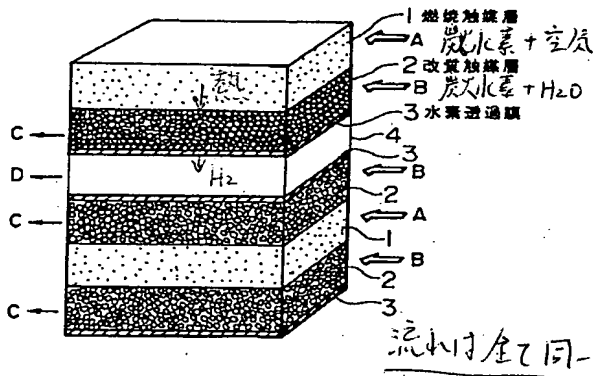
【図3】これまでに提案されているメンブレンリアクタ

方式の水素製造装置の原理を示す図である。

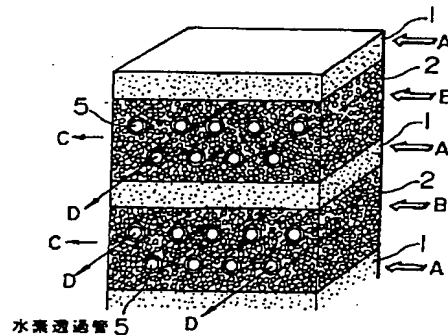
【符号の説明】

- 1 燃焼触媒層
- 2 改質触媒層
- 3 平板状水素透過膜
- 4 水素排出間隙
- 5 水素透過管

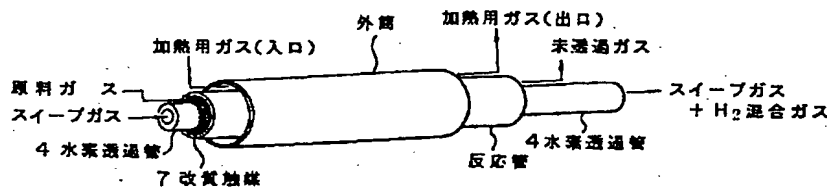
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 内田 洋  
神奈川県横浜市緑区あざみ野3-2-15-106

(72) 発明者 黒田 健之助  
東京都新宿区富久町15-1 三菱重工業株式会社エンジニアリングセンター内

(72) 発明者 太田 眞輔  
広島県広島市西区観音新町4-6-22 三菱重工業株式会社広島製作所内

(72) 発明者 内田 敏之  
広島県広島市西区観音新町4-6-22 三菱重工業株式会社広島製作所内